

DEUTSCHES REICH

Bur. Ind. Eigentum

14 NOV. 1938



AUSGEGEBEN AM
4. OKTOBER 1938

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 665 791

KLASSE 12p GRUPPE 15

I 52304 IVc/12 p

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 15. September 1938

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Herstellung von Äthyleniminpolymerisationsprodukten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. Mai 1935 ab

Es wurde gefunden, daß wertvolle Polymerisationsprodukte erhalten werden, wenn man Äthylenimine der Einwirkung von die Polymerisation begünstigenden Katalysatoren aussetzt, wobei im Falle der Verwendung saurer Katalysatoren diese in geringeren als äquivalenten Mengen angewandt werden. Es ist oft vorteilhaft, nur wenige Prozente oder Bruchteile von Prozenten an sauren Katalysatoren anzuwenden, jedoch können auch wesentlich größere Mengen zur Anwendung gelangen, beispielsweise 80 % der dem Äthylenimin äquivalenten Menge an Salzsäure. Die Polymerisation kann durch längeres Stehenlassen oder durch Erhitzen in Gegenwart der Katalysatoren bewirkt werden. Man kann dabei Verdünnungs- oder Lösungsmittel anwenden.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise anorganischen Salze, wie Natriumbisulfat, oder anorganische oder organische Säuren, wie Salzsäure, oder oberflächenaktive Stoffe, wie Kieselgel, Bleicherde, aktive Kohle usw. In vielen Fällen genügt es schon, säureabspaltende Mittel, z. B. Chloramine, in sehr geringen Mengen zuzusetzen. Man erhält je nach den angewandten Umsetzungsbedingungen farblose, viscose bis wachsartige Produkte. Die Produkte von niedrigerem Polymerisationsgrad sind in Wasser löslich. Als

Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren eignen sich sowohl das gewöhnliche Äthylenimin und dessen Homologen als auch die Substitutionsprodukte von Äthylenimin.

Die Polymerisationsprodukte der Äthylenimine können für die verschiedenartigsten technischen Zwecke Verwendung finden; beispielsweise eignen sie sich als Textilhilfsmittel.

Man hat bereits beobachtet, daß die wässrige Lösung einer Base, die durch Sublimation von Äthylendiaminhydrochlorid, Lösen des stark verkohlten Sublimates in Wasser, Überführen in das Jodwismutdoppelsalz und Destillieren mit Kali erhalten wird, beim Eindampfen geringe Mengen einer klebrigen, Kohlensäure und Wasser anziehenden Masse hinterläßt. Ferner ist bekannt, daß durch mehrstündiges Erhitzen von Vinylamin im Einschlußrohr auf 100° eine farblose, zähe sirupartige Masse gebildet wird und daß wässrige Vinylaminlösungen beim Eindampfen ganz geringe Mengen einer sirupartigen Masse liefern. Weiterhin hat man durch Neutralisieren oder Übersättigen von Vinylaminlösungen mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelsäure, schwefliger Säure und Salpetersäure Umwandlungsprodukte erhalten, die niedrigmolekular sind, z. B. Äthanolamin, Brom-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Heinrich Ulrich in Ludwigshafen, Rhein,
und Dr. Walter Harz in Dormagen, Rheinl.

äthylamin, Taurin usw., oder zum mindesten (z. B. aus mit Salzsäure neutralisiertem Vinylamin) solche niedrigmolekularen Produkte in nennenswerter Menge enthalten. Im Gegensatz dazu werden beim vorliegenden Verfahren saure Stoffe in geringeren als äquivalenten Mengen verwendet, wobei glatte und schnelle Polymerisation erfolgt.

Beispiel 1

Eine 10%ige Lösung von Äthylenimin, die noch geringe Mengen Chloräthylamin enthält, wird etwa 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen, wobei Polymerisation unter Bildung einer farblosen viscosen Masse erfolgt. Das erhaltene Produkt ist in Wasser löslich und kann mit Vorteil als Zusatz zu Spinnbädern für Kunstseide Verwendung finden. An Stelle der wässrigen Lösung der Äthylenimine kann man auch das wasserfreie Produkt verwenden, wobei eine farblose feste Masse erhalten wird. Die Polymerisation kann durch Zusatz von etwa 1 % Natriumbisulfat noch beschleunigt werden.

Beispiel 2

In ein Rührgefäß läßt man bei erhöhter Temperatur, z. B. 50 bis 100°, Äthylenimin einfließen und gibt langsam und gleichmäßig unter Rühren ganz geringe Mengen 30%iger Salzsäure oder gasförmigen Chlorwasserstoffs zu. Unter lebhaftem Aufwallen polymerisiert sich das Äthylenimin zu einer hochviscosen wasserlöslichen Flüssigkeit.

Beispiel 3

In Propyläthylenimin leitet man unter Rühren ganz wenig Chlorwasserstoffgas ein, erwärmt auf etwa 80°, steigert die Temperatur langsam auf den Siedepunkt und läßt weiteres monomeres Propyläthylenimin zufließen. Es tritt Polymerisation zu einer hochviscosen Masse ein.

Beispiel 4

Cyclohexyläthylenimin wird unter Zusatz von 0,1 bis 0,5% Chloräthylamin oder seines salzsauren Salzes auf etwa 100° erwärmt. Man erhält eine wachsartige, in Wasser unlösliche Masse. In gleicher Weise kann Butylenimin polymerisiert werden.

Beispiel 5

Monomeres Äthylenimin wird unter Zusatz einer geringen Menge Äthanolaminschwefelsäureester unter Druck erhitzt. Man erhält

ein zähes, kautschukartiges Polymerisationsprodukt.

Man kann auch das Äthylenimin zunächst nur wenig bis zur Bildung eines wasserlöslichen Polymerisationsproduktes polymerisieren und dieses dann unter Zusatz von Äthanolaminschwefelsäureester in der beschriebenen Weise weiterpolymerisieren.

Beispiel 6

Phenyläthylenimin wird in Wasser fein verteilt und unter Zusatz einer geringen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure oder Essigsäure oder Wasserstoffsuperoxyd oder unter Durchleiten eines Luftstromes oder eines ganz langsamen Chlorwasserstoffstromes gerührt, zweckmäßig unter Erwärmen. Es entsteht ein weißes, in organischen Lösungsmitteln nicht oder schwer lösliches Produkt.

Beispiel 7

In eine benzolische Äthyleniminlösung leitet man etwas Chlorwasserstoff ein und kocht am Rückflußkühler. Das Polymerisat scheidet sich aus und kann abfiltriert werden. Man kann auch in alkoholischer Lösung arbeiten.

Beispiel 8

Äthylenimin wird mit etwa 10% einer aktivierten Bleicherde oder Kieselgel am Rückflußkühler gekocht. Es tritt bald Polymerisation unter Nachlassen des Siedens ein.

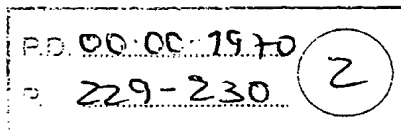
Beispiel 9

Eine etwa 20%ige wässrige Lösung von Äthylenimin wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß allmählich mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß auf 1 Mol Äthylenimin 0,8 Mol Salzsäure kommen. Die Mischung erwärmt sich bis zum Sieden. Man hält die Temperatur noch etwa 1/2 Stunde bei etwa 100°. Man kann entweder die erhaltene Lösung der beabsichtigten Verwendung zuführen oder das Wasser im Vakuum verdampfen, wobei eine viscose Masse hinterbleibt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Äthyleniminpolymerisationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Äthylenimine der Einwirkung von die Polymerisation begünstigenden Katalysatoren aussetzt, wobei im Falle der Verwendung saurer Katalysatoren diese in geringeren als äquivalenten Mengen angewandt werden.

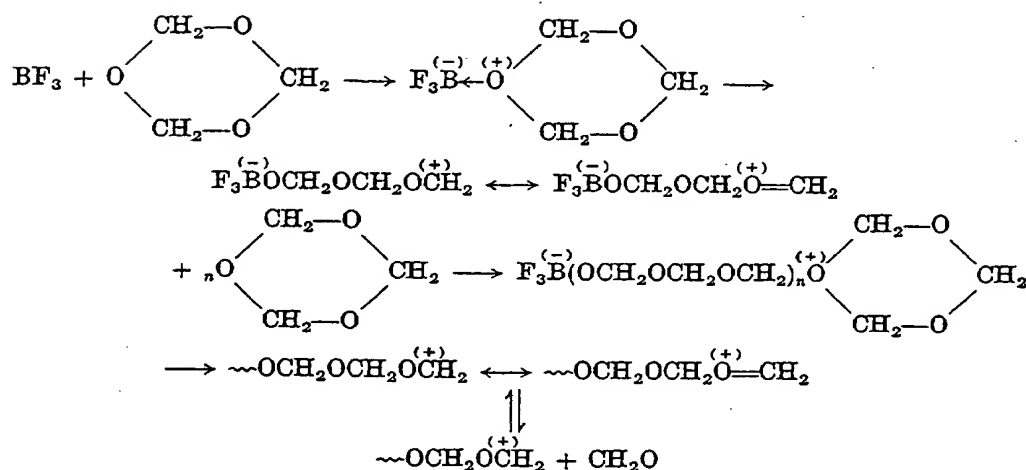
XP-002178694



§ 3

RÉACTIONS DE POLYMÉRISATION

229

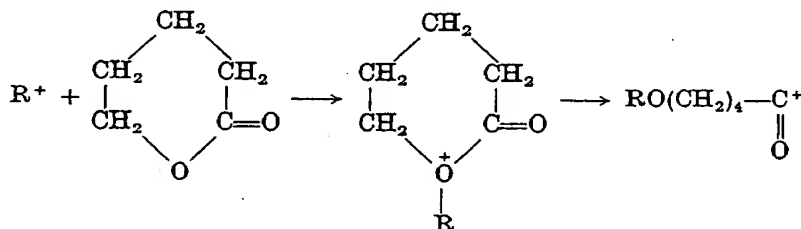


La polymérisation est compliquée par les possibilités d'intervention du formaldéhyde dans les réactions d'amorçage et de propagation.

On a aussi observé la polymérisation du trioxanne au cours de sa sublimation, selon un mécanisme non élucidé, mais qui fait intervenir le formaldéhyde car le polymère ne se forme pas lorsqu'il est totalement absent.

3.II.6. Polymérisation des lactones

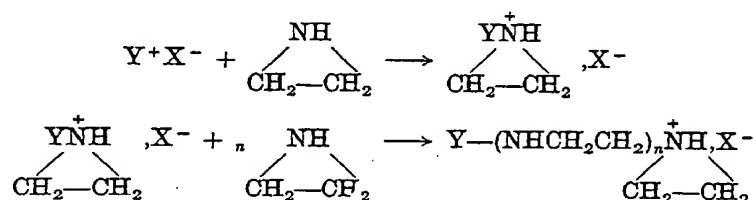
Les amorceurs acides provoquent la polymérisation des lactones, mais donnent en général de plus bas poids moléculaires que les amorceurs basiques. Le chlorure d'aluminium, l'acide trifluoroacétique, et surtout le perchlorate d'acétyle peuvent ouvrir les cycles et amorcer la polymérisation à la température ordinaire (β -propiolactone, γ -valérolactone), les masses moléculaires les plus élevées étant obtenues avec la ϵ caprolactone.⁴⁹ Le mécanisme envisagé pour l'ouverture est le suivant :



3.II.7. Polymérisation des imines⁵⁰

L'éthylène imine et les imines substituées (par exemple méthyl-2, diméthyl-2-2' et N-méthyléthylène imines) sont polymérisées facilement par les acides protoniques à la température ordinaire. Certains halogénures d'alcoyle ou des acides de Lewis

peuvent aussi amorcer la polymérisation. La polymérisation peut être par exemple réalisée en solution aqueuse, en utilisant l'acide chlorhydrique. Les masses moléculaires obtenues ne sont pas très élevées (30.000 environ). On peut envisager la formation d'ions immonium :



Une réaction réversible d'interruption par échange de proton est possible, et comme les fonctions amine du polymère sont plus basiques que la fonction imine, il faut utiliser des concentrations élevées en acide. La réaction peut être compliquée par l'intervention du dimère dans la réaction de propagation, pouvant conduire à la formation de ramifications.

La polymérisation par le fluorure de bore, par son étherate ou par l'acide chlorhydrique, des deux isomères optiquement actifs de la méthyl-2-éthylène imine a donné des polymères optiquement actifs solides de bas poids moléculaires, alors que le mélange racémique donne un polymère liquide inactif de poids moléculaire voisin.⁵¹ L'activité optique des polymères stéréoréguliers est très grande et de signe contraire à celle des monomères. Par exemple, le monomère D, ayant un $[\alpha]_D^{22} = +12,4^\circ$ peut donner un polymère ayant $[\alpha]_D^{22} = -101,4^\circ$.

La polymérisation cationique d'autres monomères hétérocycliques comme les cyclosiloxanes, des formals divers et des sulfures cycliques a été signalée, mais le mécanisme de ces réactions est encore mal connu.

3.III. Polymérisation stéréospécifique des éthers cycliques et des aldéhydes par les acides de Lewis faibles et les dérivés organométalliques

La polymérisation des époxydes monosubstitués comme l'oxyde de propylène par les amorceurs anioniques ou cationiques que nous avons indiqués jusqu'à présent donne des polymères amorphes atactiques. Seule la polymérisation anionique d'un oxyde de propylène optiquement actif permettait d'obtenir un polyoxyde de propylène cristallin (et optiquement actif). Cependant, certains catalyseurs ont permis d'obtenir des polymères cristallins (inactifs optiquement en général) à partir de l'oxyde de propylène racémique. Deux types de mécanismes peuvent en principe conduire à ce résultat :

- 1) Une polymérisation stéréosélective, chaque centre actif choisissant un seul type de monomère droit ou gauche.
- 2) Une polymérisation stéréospécifique, le centre actif étant capable de former un enchaînement stéréorégulier à partir de n'importe quel type de monomère.

Dans les deux cas, l'échantillon renferme statistiquement autant de segments *d*